

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(2)
JP10234US

(11)Publication number : 2002-309332

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.CI.

C22C 23/04
C22F 1/06
// C22F 1/00

(21)Application number : 2002-045816

(71)Applicant : YONSEI UNIV

(22)Date of filing : 22.02.2002

(72)Inventor : KIM DO HYANG
KIM WON TAE
BAE DONG HYUN
PARK EUN SOO
YI SEONG HOON

(30)Priority

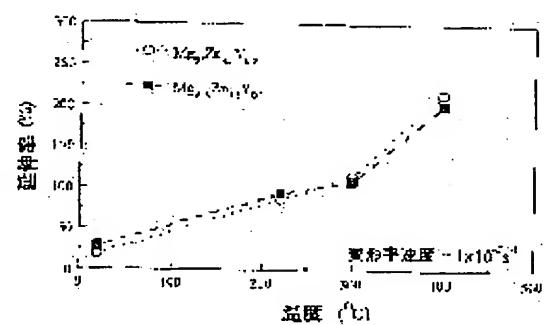
Priority number : 2001 200119353 Priority date : 11.04.2001 Priority country : KR

(54) QUASICRYSTAL-PHASE-STRENGTHENED MAGNESIUM ALLOY WITH EXCELLENT HOT PROCESSABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a quasicrystal-phase-strengthened magnesium alloy in which a quasicrystal phase is formed as a second phase in a metal solid-solution matrix in the solidification of a Mg-Zn-Y alloy having two phases compared of quasicrystal phase and solid solution, and which has excellent hot processability, excellent strength/elongation ratio since the quasicrystal phase is separated into fine particles during formation and extensively dispersed in the metal matrix.

SOLUTION: The quasicrystal-phase-strengthened magnesium alloy has processability such as hot rollability or extrudability. The magnesium-base solid solution (alpha magnesium) is solidified to form a primary crystal and its quasicrystal phase as a second phase forms an eutectic phase together with the magnesium-base solid solution.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-309332
(P2002-309332A)

(43)公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 22 C 23/04		C 22 C 23/04	
C 22 F 1/06		C 22 F 1/06	
// C 22 F 1/00	6 0 3	1/00	6 0 3
	6 3 0		6 3 0 A
			6 3 0 K

審査請求 有 請求項の数 5 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-45816(P2002-45816)
(22)出願日 平成14年2月22日(2002. 2. 22)
(31)優先権主張番号 2001-019353
(32)優先日 平成13年4月11日(2001. 4. 11)
(33)優先権主張国 韓国(KR)

(71)出願人 500329076
ヨンセイ ユニバーシティ
YONSEI UNIVERSITY
大韓民国、ソウル、セオデムン-ク、シン
チョンードン、134
134 Shinchon-dong, Se
odaemun-ku, Seoul, Kor
ea
(74)代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外3名)

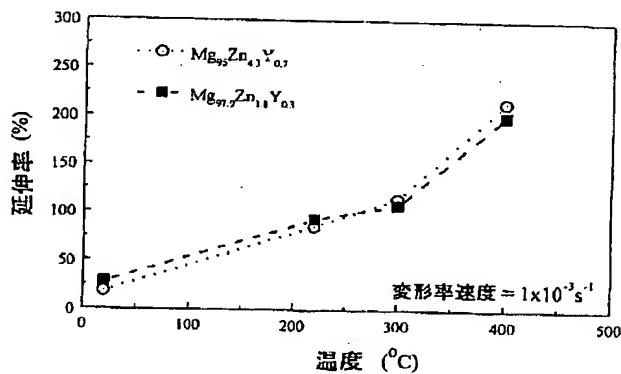
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱間成形性の優れた準結晶相強化マグネシウム系合金

(57)【要約】

【課題】準結晶相と固溶体との二相領域が存在するマグネシウム基Mg-Zn-Y合金系において凝固の際、金属固溶体基地内に準結晶相が第2相として形成されると共に、熱間成形性に優れ、また成形過程を通して準結晶相が小さな粒子に分離されて金属基地内に分散強化されることによって強度と延伸率が優れている準結晶相強化マグネシウム系合金。

【解決手段】準結晶相強化マグネシウム系合金は、凝固の際マグネシウム基固溶体(アルファマグネシウム)が初晶として形成されて基地組織を成し、準結晶相が第2相としてマグネシウム基固溶体と共に形成する合金として、熱間圧延または押出しなどの成形性を有する。更に、前記材料は、最終製品を製造する熱間成形中に小さな準結晶粒子が更に均一に分布し、製造された製品の強度及び破壊靭性が更に増加するため、様々な高品質の金属成形製品を製造するための材料として有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 準結晶相と金属固溶体との二相領域が存在し、熱間成形性を有するMg-1~10at%Zn-0.1~3at%Yで形成されていることを特徴とする準結晶相強化マグネシウム系合金。

【請求項2】 前記合金は、準結晶相の体積が30vol.%以下であることを特徴とする請求項1に記載の準結晶相強化マグネシウム系合金。

【請求項3】 準結晶相と金属固溶体との二相領域が存在し、熱間成形性を有するMg-1~10at%Zn-0.1~3at%Yで形成された準結晶相強化マグネシウム系合金を用いて鋳造法によりインゴットを得る段階と、前記インゴットを熱間成形することにより前記準結晶相を基地内に分離及び分散させ、合金の強度と延伸率の増加された板材を得る段階と、を含むことを特徴とする準結晶相強化マグネシウム系合金の製造方法。

【請求項4】 前記熱間成形は、前記合金の溶融温度の約1/2以上の温度で行われ、準結晶相の体積は30vol.1%以下であることを特徴とする請求項3に記載の準結晶相強化マグネシウム系合金の製造方法。

【請求項5】 前記熱間成形により得られた板材を用いて最終製品を作るときに、溶融温度の約1/3以上の温度で高温成形を行い、前記分離及び分散された準結晶粒子を更に微細に分布させる段階を更に含むことを特徴とする請求項3に記載の準結晶相強化マグネシウム系合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱間成形性の優れた準結晶相強化マグネシウム系合金に係り、特に準結晶相と固溶体との二相領域(2-phase region)の存在するマグネシウム基Mg-Zn-Y合金系において、凝固の際に、金属固溶体基地内に準結晶相が第2相として形成されると共に、成形過程を通して準結晶相が小さな粒子に分離されて金属基地内に分散強化されることによって、熱間成形性に優れ、強度と延伸率の大きい準結晶相強化マグネシウム系合金及びその製造方法に関する。

【0002】 例え、携帯電話のケースなどのポータブル電子製品のケースや自動車部品などの素材は、軽量性、高強度、高韌性、高成形性を要する。

【0003】

【従来の技術】一般的に、結晶は、一回、二回、三回、六回の回転対称軸だけを有するが、準結晶は結晶に現れない五回、八回、十回または十二回の回転対称軸を有する。準結晶はAl-Mn合金で発見されて以来、多くの合金で発見されており、Al-Cu-Fe系、Mg-Zn-Y系、Al-Pd-Mn系などにて熱力学的に安定した準結晶相が報告されている。準結晶は、類似した組成の結晶と比べて非常に高い硬度を示すが、脆性が大きいため準結晶だけでは構造材料として用いるのは不可能

である。そのため、粉末冶金法などを通して金属基地内に粉末粒子を分散させる分散強化複合材料が開発されている。

【0004】米国特許第5851317号は、ガスマイズ法(Gas Atomization Process)により製造された準結晶粒子により強化された複合材料に関し、詳しくはアルミニウムまたはアルミニウム合金粒子と球形のAl-Cu-Fe系準結晶粒子とを適当な比率で混合し、ホットプレス(hot Press)などの方法による粒子の界面結合を用いて結合して複合材料を形成することにより、強度が改善されると開示している。

【0005】しかし、前記特許の複合材料は、粉末の量を様々に変化させて機械的な性質を変化させることができる利点はあるが、粒子間の結合力が一般的に弱い。即ち、アルミニウムまたはアルミニウム合金粉末のように酸化被膜の形成され易い粉末を出発原料として用いる場合は、原料粉末の表面に形成される酸化被膜により基地金属粒子との結合が弱化され、機械的な性質、特に延伸率及び破壊韌性が低下する問題点がある。また、前記複合材料は、製造過程が複雑で様々な製造パラメータが多いため、製品の信頼性及び価格的な面で利点が無い。

【0006】更に、Al-Cu-Fe合金系は、準結晶相が脆性の強い金属間化合物と二相領域を有するため成形性が悪く、前記の軽量性、高強度及び高成形性の全てが要求されるポータブル電子製品のケースや自動車部品などの材料として適合でなかった。

【0007】そこで、前記の全ての特徴を備えながら、競争力を有し得るように通常の鋳造方法により準結晶相を第2相として金属固溶体に分散させることができると共に、成形性の優れた合金開発の必要性が提起されている。

【0008】本発明者らは、合金が液相から凝固されるときに、金属固溶体基地内に準結晶粒子相が強化相として形成されると、従来の粉末冶金法などによる準結晶強化材料の製造工程上の脆弱点及び製造費用の問題などを画期的に補完することができる点に着目して、このような性質を有する合金を見出した。更に熱間成形が可能な組成範囲と成形工程とを多くの実験を経て確認して本発明を完成するに至った。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、このような従来の技術上の問題点を勘案して案出されたものであり、その目的は、準結晶相と金属固溶体との二相領域が存在し、凝固の際に、マグネシウム基固溶体(アルファマグネシウム)が初晶として形成されて基地組織を成し、準結晶相が第2相としてマグネシウム基固溶体と共に晶相(Eutectic Phase)を形成することにより、基地内に準結晶粒子相が強化相として形成された、熱間成形性を有する準結晶相強化マグネシウム系合金を提供することにある。本発明の他の目的は、前記準結晶相強化マ

グネシウム系合金を熱間成形することにより、第2相の準結晶相を金属基地内に小さな粒子に分離させて均一に分散させることにより、従来の粒子強化材料や粉末で製造された金属複合材料と比べて、常温の機械的性質及び高温延伸率を向上させることができる準結晶相強化マグネシウム系合金の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明は準結晶相と金属固溶体との二相領域が存在し、鋳造方法により凝固の際にマグネシウム基固溶体(アルファマグネシウム)が初晶として形成されて基地組織を成し、準結晶相が第2相としてマグネシウム基固溶体と共に形成することにより、基地内に準結晶粒子相が強化相として形成されて熱間成形性が優れることを特徴とする準結晶相強化マグネシウム系合金を提供する。

【0011】前記準結晶相強化マグネシウム系合金の内、Mg-1~10at%Zn-0.1~3at%Yで形成されるマグネシウム系合金は、優れた熱間成形性を有する。

【0012】また、本発明の他の特徴によれば、本発明は、準結晶相と金属固溶体との二相領域が存在し、熱間成形性を有するMg-1~10at%Zn-0.1~3at%Yで形成される準結晶相強化マグネシウム系合金を用いて鋳造法によりインゴットを得る段階と、前記インゴットを熱間成形することにより前記準結晶相を基地内に分離及び分散させ、合金の強度と延伸率の増加された板材を得る段階とを含むことを特徴とする準結晶相強化マグネシウム系合金の製造方法を提供する。

【0013】本発明の準結晶相強化マグネシウム系合金は、液相からの凝固の際に、準結晶相と金属固溶体との二相領域が存在しなければならない。ここで熱力学的に安定した準結晶相を形成するMg-Zn-Y系合金を用いることができる。Mg-Zn-Y系合金は、凝固の際に液状でマグネシウム基固溶体と準結晶相とが形成される共晶反応が存在し、図1の状態図のようにMg-Zn-Y合金系はマグネシウム基固溶体と準結晶相との二相領域を有する。

【0014】本発明の準結晶相強化マグネシウム系合金は、Mg-Zn-Y合金の熔湯から重力金型鋳造法などの通常の鋳造方法により、インゴットまたはスラブとして製造することができる。

【0015】更に、前記合金は、一般的な材料の成形条件である溶融温度の約1/2以上の成形温度で熱間圧延

または押出しの方法により板材として成形されるときに、基地と準結晶相との界面が破壊されずに準結晶相が金属基地内に分離分散されるが、このような熱間成形は準結晶相の体積が30%まで含まれた共晶合金で成される。この場合、準結晶相の体積が30%を超過すると、脆性の大きい準結晶相が材料内に過度に分布されることになり熱間圧延工程を成功的に行うのに問題が生じたため、30%までに制限する。

【0016】前記のように熱間成形性の優れた準結晶相が分散された強度及び延伸率の優れたマグネシウム基合金は、原子パーセント(at%)でMg-1~10at%Zn-0.1~3at%Yの組成を有するときに得られる。

【0017】前記マグネシウム基合金の組成を前記のように限定した理由は次の通りである。Znの含有量を1at%未満とする場合は準結晶相の体積が小さ過ぎて望む発明的効果を達成することが難しく、10at%を超過する場合は準結晶相の体積が大きくなり過ぎ、その結果材料の脆性が増加する問題があり好ましくない。

【0018】また、Yの含有量を0.1at%未満とする場合は、準結晶相の体積が小さ過ぎて望みの発明的効果を達成し難く、3at%を超過する場合は準結晶相の体積が大き過ぎ、その結果材料の脆性が増加する問題があり好ましくない。

【0019】板材から最終製品を製造するとき、一般的に成形温度で50%以上の延伸率を有しなければ成功的な成形は不可能となる。

【0020】本発明において製造された板材から、一般的な金属材料の高温成形過程(warmforming或いはhot forming)即ち、融点の約1/3以上の温度において熱間シートフォーミング(sheet forming)などの過程を通して最終製品を製造するとき、本発明の合金は、融点の約1/3以上の成形温度範囲において50%以上の優れた成形性を有し、この過程を経るときに準結晶相は更に分散して均一に分布し、基地金属との界面も安定した状態を維持して、準結晶相の分散強化効果が更に増加される。

【0021】本発明を実施の形態に基づき詳しく説明すると次の通りであるが、本発明は実施の形態に限定されるものではない。

【0022】

【発明の実施の形態】Mg-Zn-Y合金の組成が表1の通りである熔湯を準備して鋳造方法によりインゴットを製造した。

【表1】

合金	合金組成(at%)			凝固の際の初晶相	準結晶相分率(vol%)	圧延可能可否
	Mg	Zn	Y			
1	68	28	4	準結晶相		
2	70	25.7	4.3	アルファマグネシウム相		
3	71.8	25.2	3	アルファマグネシウム相		
4	73.2	23	3.8	アルファマグネシウム相		
5	73.8	22.5	3.7	アルファマグネシウム相		
6	74.7	21.7	3.6	アルファマグネシウム相		
7	80	17.1	2.9	アルファマグネシウム相		
8	86	12	2	アルファマグネシウム相	33	×
9	90	8.6	1.4	アルファマグネシウム相	20	0
10	95	4.3	0.7	アルファマグネシウム相	15	0
11	97.8	2	0.2	アルファマグネシウム相	4	0

【0023】前記合金1の場合、凝固組織は初晶が準結晶相で、合金2～11の場合、凝固組織は初晶がマグネシウム基固溶体(アルファマグネシウム基)で、準結晶相は第2相として形成された。従って、凝固組織で判断すれば、本発明合金の組成範囲に含まれる合金は合金2～11の組成である。

【0024】図2は、合金10の凝固組織の光学写真であり、樹枝状に形成されたアルファマグネシウム基地と樹枝状組織の間に形成された共晶相(アルファマグネシウムと準結晶相)との凝固組織を示す。それぞれの合金組成での準結晶相の分率をイメージアナライザにより測定すると、表1に示す通りで、合金8ではv o 1%で約33%、合金9では約20%、合金10では約15%、合金11では約4%の準結晶相が存在していた。

【0025】合金8～合金11を通常の金属材料の一般的な成形温度である融点の1/2以上の温度、即ち、400℃の炉(furnace)で20分間予熱後に一般的な材料の押出し工程にならって押出しを行った。即ち、予熱後に厚さの10%を減少させてから再び20分予熱後に押出しを行って厚さの10%を更に減少させる方法で80%まで減少させ、最終の厚さが1.7mmの板材を製造した。

【0026】前記合金8は、準結晶相の過多存在により圧延が成功的に行われなかったが、合金9,10,11の場合、押出しが成功的に行われた。図3はこのような熱間圧延された板材で準結晶相が基地と安定した界面を成す組織の透過電子顕微鏡(TEM)写真であり、圧延過程で

20 3次元的な構造を有する準結晶相は小さな粒子に分離され、基地金属の破壊や基地金属との分離は無く、熱エネルギーによる拡散により基地内に安定した界面を形成して分散されることを確認することができる。

【0027】また、第2相の結晶構造を確認するために、本発明の合金の第2相結晶に対する電子顕微鏡回折パターンを測定して図4に示した。図4のように、本発明の合金の第2相結晶構造は5回回転対称軸のパターンを成していることから準結晶相であることが分かる。

【0028】従って、熱間成形性が優れ、準結晶相が分散された本発明によるマグネシウム基合金は、Mg-1～10at%Zn-0.1～3at%Yの組成のときに得られることが分かる。

【0029】前記製造された板材(合金10,11)を400℃で30分間均質化処理した後、長さ30mmの引張り試験片を作り、引張り試験機でテストをして降伏強度、最大引張り強度、延伸率を測定し、その結果を表2に示した。

【0030】一般的に、マグネシウム合金は、六方密充填(HCP)構造で形成されているため常温で板材への成形性がある場合は非常に珍しく、熱間圧延の方法により板材が製作される。既存の代表的なマグネシウム合金は、AZ31、ZM21などである。このような従来のマグネシウム合金の機械的な性質を本発明の合金と比べるために共に表2に示した。

【0031】

【表2】

	降伏強度(Mpa)	最大引張り強度(Mpa)	延伸率(%)
合金10	225	370	20
合金11	150	330	28
AZ31B-H24	220	290	15
ZM21-O	120	240	11
ZM21-H24	165	250	6

【0032】前記表2の結果より、本発明の合金は、常温での降伏強度、引張り強度、延伸率の機械的性質が優れていることが分かる。一般的に表2に示した従来の熱間圧延の可能なマグネシウム合金の場合、固溶体を形成しているが、マグネシウム基地内に少量の他元素しか添加されないため比較的強度が低い。しかし、本発明における合金は、表1に示す通り、相当の量の準結晶相が第2相として添加され、更に該準結晶相が基地金属と安定した界面を形成しているため、強度増加が果たされている。

【0033】また、一般的に第2相の体積%が増加すると、粒子と界面間の全面積が増加して確率的に破壊の原因が増加することになって延伸率は減少するが、本実施の形態の場合は、延伸率が非常に高く示されている。即ち、安定した界面は破壊の原因として作用せず、基地金属の不安定性が破壊の原因となることを示している。

【0034】マグネシウム合金の板材から、熱間シートフォーミング(sheet forming)過程を通して最終製品が製造されるが、熱間成形の際、一般的に溶融温度の1/3以上の温度範囲で50%以上の延伸率と低い引張り強度とが要求される。

【0035】図5は、Mg_{97.9} Zn_{1.8} Y_{0.3} 合金(■)とMg₉₅ Zn_{4.3} Y_{0.7} 合金(○)に対し、温度による破壊応力(Fracture Stress)と降伏応力(Yield Stress)の変化を示し、図6は温度による延伸率(Elongation)の変化を示す。降伏応力は温度100℃までは変化が微弱であるが、それ以上の温度では温度が増加するに連れて減少することが示され、延伸率は温度の増加により直線的に増加することが示されている。図5及び図6を参照すると、約300℃程度で最適な成形条件を示すことが分かる。

【0036】図7は、前記合金10の圧延板材組織の光学写真を示し、準結晶相が非常に多く分散されて分布し、基地金属との界面も依然として安定していることが分かる。この場合、一般的に分散強化効果が増加して強度が増加される。

【0037】

【発明の効果】前述の通り、本発明においては、強化相として優れた特性を有する準結晶相が、凝固の際に金属固溶体内に形成され、熱間成形を通して準結晶相が強化相に分散されることで、既存の様々な製造方法により製造された材料に対する根本的な利点である優れた機械的

性質及び優れた熱間成形性が示され、様々な高品質の金属製品の大量生産を可能とする効果がある。特に、成形性が非常に制約されているマグネシウム合金において、熱間成形性があり機械的性質の優れた材料の開発は非常に効果的である。

【0038】また、準結晶相強化マグネシウム系合金を熱間圧延または押出し過程を経ることにより得られる成形された素材は、既存のマグネシウム合金と比べて第2相の体積%が増加して強度が非常に向上されると共に、第2相の粒子が均一に分散されることにより延伸率が向上され、特に既存の粉末冶金溶により製造された金属複合材料と比べて粒子と基地との界面が非常に安定しているので、熱間成形の際の延伸率が画期的に向上される。

【0039】更に、前記合金は、熱間成形性が非常に優れ、最終製品を製造する熱間成形中に小さな準結晶粒子が更に均一に分布されるため、製造された製品の強度及び破壊韌性を更に増加させることができ、軽量性、高強度、高韌性及び高成形性が要求される様々な高品質の金属成形製品を製造するための材料として用いられる。

【0040】従って、本発明の合金は、軽量性、高強度、高韌性及び高成形性を要する部品、例えば携帯電話のケースなどのポータブル電子機器のケースや自動車部品などに利用することができ、準結晶相は一般的に0.1~0.2の非常に低い摩擦係数(friction coefficient)を有するため、耐摩耗部品として利用することができる。

【0041】以上、本発明を特定の好ましい実施の形態を例として挙げて図示し説明したが、本発明は前記の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内にて当該発明の属する技術分野において通常の知識を有する者により様々な変更と修正が可能であろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明におけるアルファマグネシウムと準結晶相との二相領域を示すMg-Zn-Y合金系の状態図。

【図2】本発明により、Mg-Zn-Y合金系の母合金を凝固させ、アルファマグネシウム基地に共晶相(アルファマグネシウムと準結晶相)が形成された工程合金の光学顕微鏡写真。

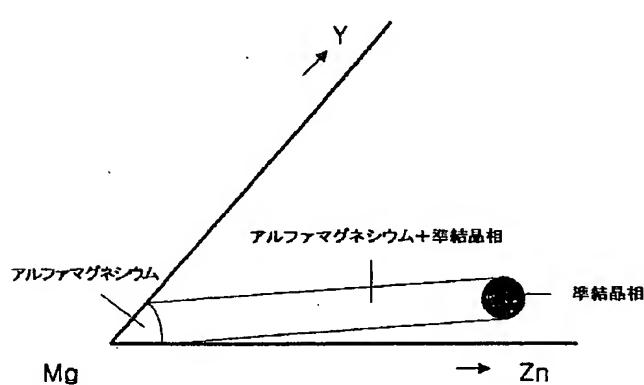
【図3】図2の工程合金板材を熱間圧延した場合に、準結晶相がマグネシウム基地内に安定した界面を形成して小さな粒子に分離された状態を示す透過電子顕微鏡(TE

M)写真。

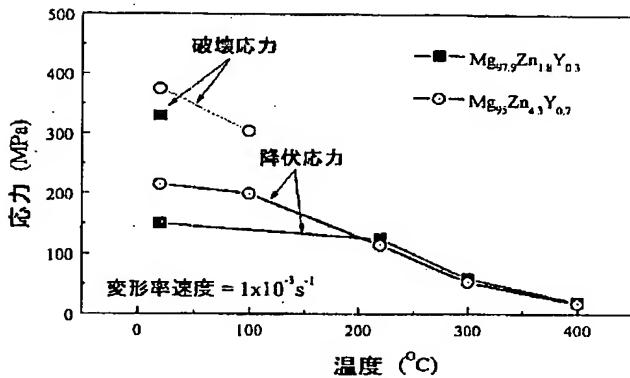
【図4】第2相の結晶構造を確認するための電子顕微鏡回折パターン。

【図5】本発明による合金の温度による応力変化を示すグラフ。

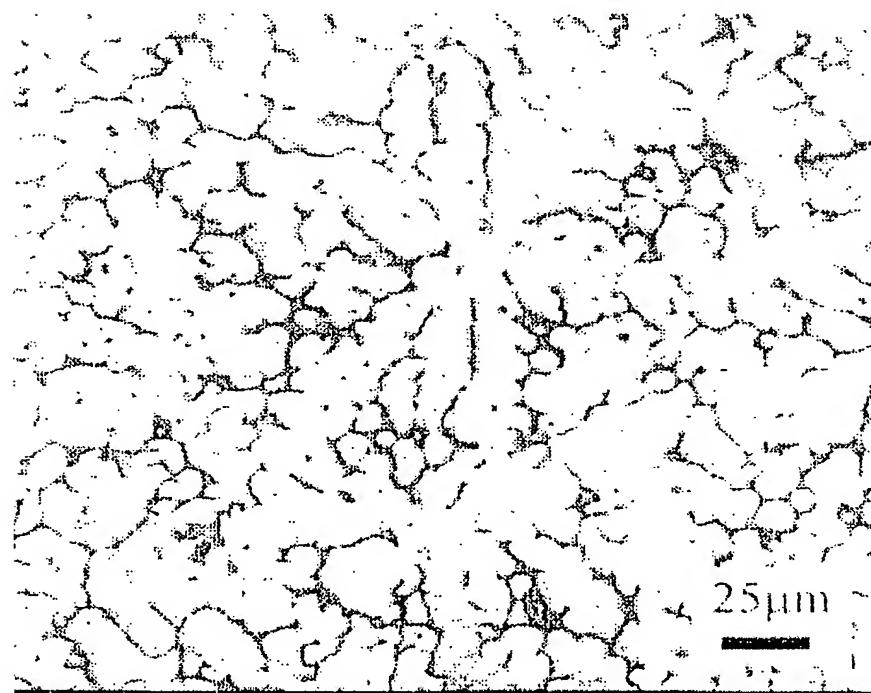
【図1】



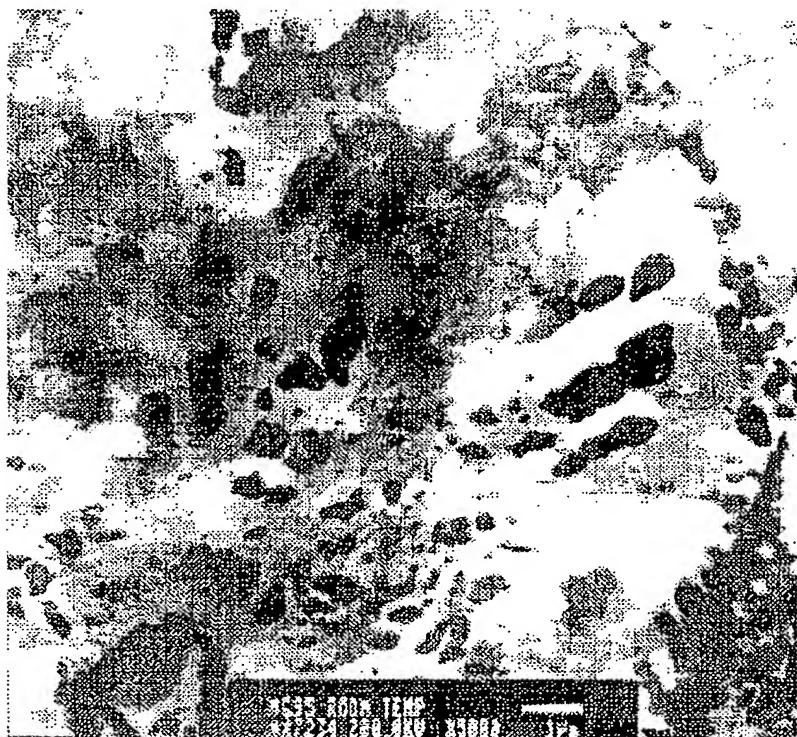
【図5】



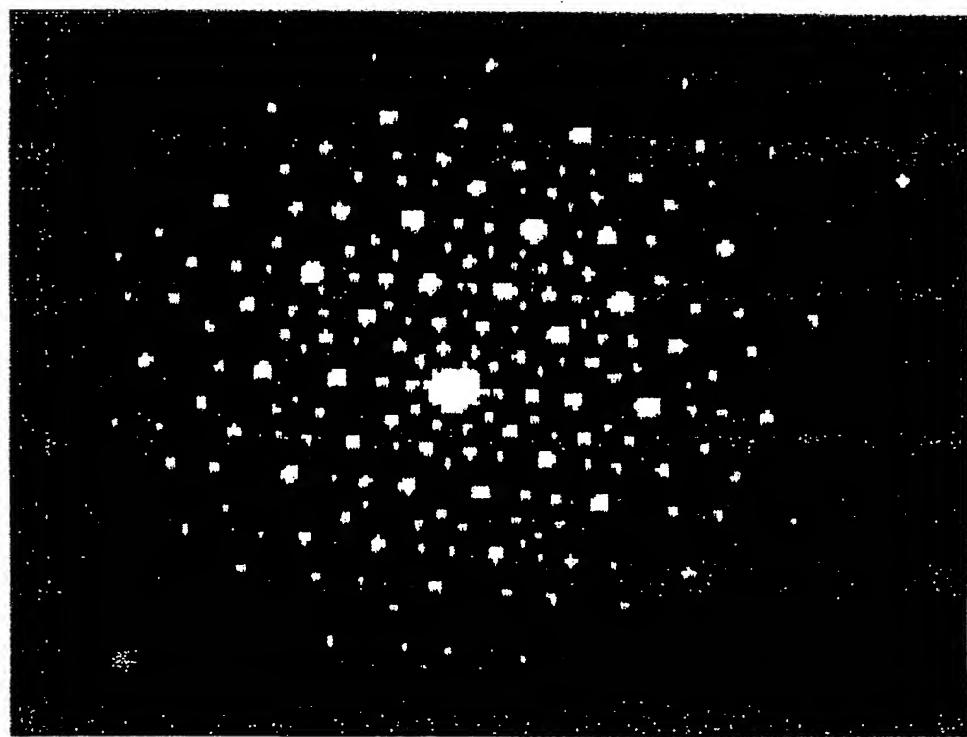
【図2】



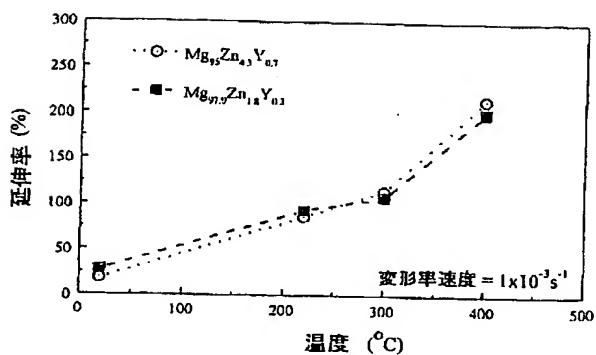
【図3】



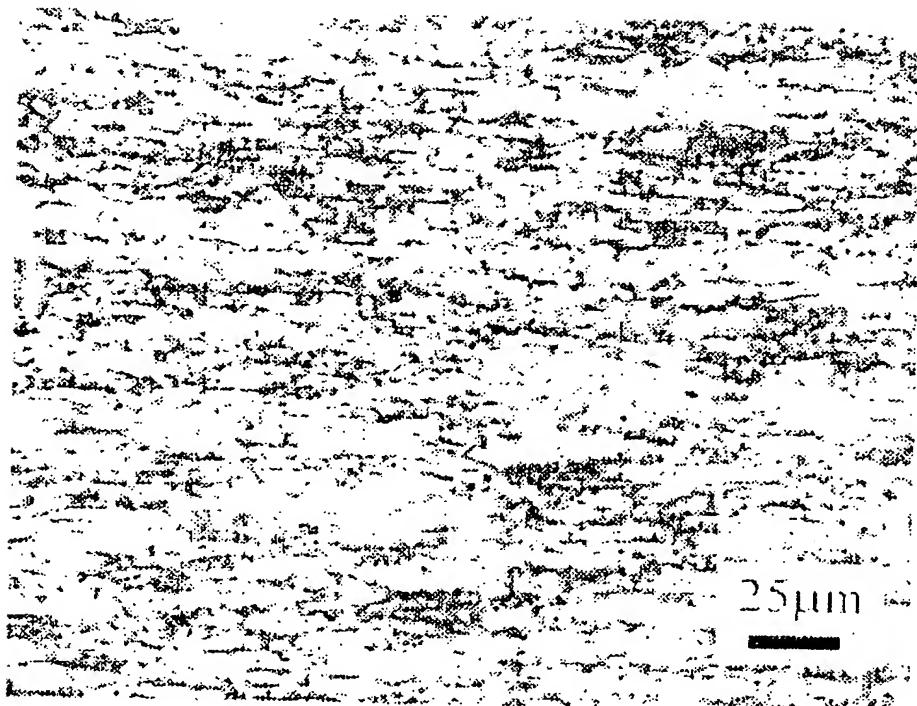
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int.C1.7 C 22 F 1/00	識別記号 6 8 3 6 9 4	F I C 22 F 1/00	マーク (参考) 6 8 3 6 9 4 B
------------------------------	------------------------	--------------------	------------------------------

(72) 発明者 ド・ヒヤン・キム
大韓民国、ソウル、ソチョーク、バンポボ
シードン、バンポ・アパートメント 108
-201

(72) 発明者 ウォン・テ・キム
大韓民国、ソウル、ソチョーク、バンベ
4ードン、ヒュンダイ・アパートメント
106-504

(72)発明者 ドン・ヒュン・ベ
大韓民国、ソウル、マポーク、チャンジョ
ンードン 437、サムスン・アパートメン
ト 101-1202

(72)発明者 エン・スー・パーク
大韓民国、キュンキードー、スウォン
シ、ジャンガンマーク、フワソ 2ードン
656、ハンジンヒュンダイ・アパートメン
ト 106-504

(72)発明者 ソン・フーン・イ
大韓民国、ソウル、カンナムーク、デチ
ードン、ウーソン・アパートメント 3-
606